

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-035424

(43)Date of publication of application : 09.02.2001

(51)Int.Cl.

H01J 31/12
H01J 1/304
H01J 9/02
H01J 29/04
H01J 63/06
H04N 5/68

(21)Application number : 11-204649

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
SAITO HIDETOSHI

(22)Date of filing : 19.07.1999

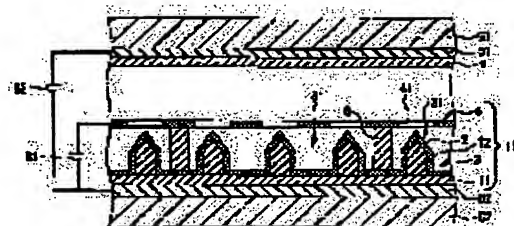
(72)Inventor : SAITO HIDETOSHI
KINOSHITA HIDEO
UEDA YOSHITOMO

(54) LIGHT EMITTING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting device having a high light emission efficiency with which the cold cathode element is manufacturable simply more than a conventional spint type element.

SOLUTION: A light emitting device includes a cold cathode element 10 equipped with a member 3, gate electrode 4, and partitioning member 6. First a serration member 1 consisting of a number of projections 12 is formed on one surface of a base board 11, which consists of Al₂O₃ monocrystals, while the projections 12 consist of zinc oxide. The member 3 having an electron emitting body 31 in the form of many projections is formed by providing a metal thin film 2 on the whole surface of the serration member 1 on its side with projections 12. The forefront of each projection 12 is shaped convex, and the radius of curvature representing its degree of sharpness (value obtained by approximating the pointed forefront part to a second order curve in a specified range) should be below 10 μ m. A glass board G1 is furnished with an anode D1 and a light emitting body H in such an arrangement that its surface on the side with the light emitting body H faces the electron emitting body 31.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

D7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-35424
(P2001-35424A)

(43) 公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 J 31/12		H 0 1 J 31/12	C 5 C 0 3 1
1/304		9/02	B 5 C 0 3 6
9/02		29/04	5 C 0 3 9
29/04		63/06	5 C 0 5 8
63/06		H 0 4 N 5/68	B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

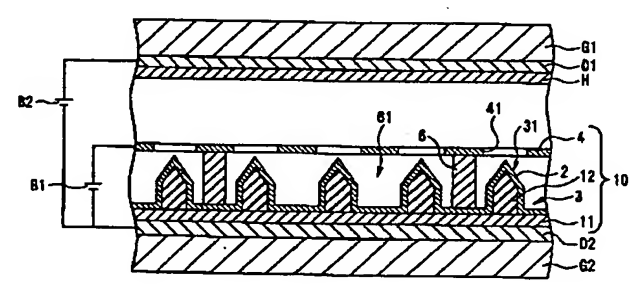
(21) 出願番号	特願平11-204649	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成11年7月19日(1999.7.19)	(71) 出願人	596148054 斎藤 秀俊 新潟県長岡市深沢町1769番地1
		(72) 発明者	斎藤 秀俊 新潟県長岡市深沢町1769番地1
		(72) 発明者	木下 秀雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(74) 代理人	100066980 弁理士 森 哲也 (外2名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 発光装置

(57) 【要約】

【課題】 冷陰極素子の製造方法がスピント型素子よりも簡単であって、発光効率の高い発光装置を得る。

【解決手段】 冷陰極素子10は、部材3とゲート電極4と区画部材6とを備えている。先ず、基板11の一方の面に多数の突起12が形成された剣山状部材1を作製する。基板11はA l₂ O₃ 単結晶板であり、突起12は酸化亜鉛である。この剣山状部材1の突起12側の表面全体に金属薄膜2を形成することにより、多数の突起状の電子放出体31を有する部材3を得る。突起12の先端部は凸状になっていて、その尖鋭度(頂点部分を所定範囲で2次曲線に近似することにより算出される値)を示す曲率半径は10 μm以下である。ガラス基板G1に陽極D1と発光体Hを設け、発光体H側の面が電子放出体31と対向するようにガラス基板G1を配置する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の突起状の電子放出体が隙間を開けて並列に配置されている構造の冷陰極素子と発光体とが、真空の容器内または気体が封入された容器内に配置されていて、冷陰極素子から放出された電子線によって発光体が発光するようになっている発光装置において、電子放出体をなす突起は金属酸化物からなり、この突起の先端部は凸状になっており、その頂点部分を所定範囲で2次曲線に近似することにより算出される尖鋭度を示す曲率半径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする発光装置。

【請求項2】 前記突起の少なくとも先端部に導電性物質が被覆されていることを特徴とする請求項1記載の発光装置。

【請求項3】 前記突起は、空気中の酸素または水と反応して酸化物を形成する金属化合物を原材料として用い、所定圧力の空気が存在する空間に設置された基板の面に、この金属化合物の気体および／または微粒子を向かわせて、金属酸化物を基板面上にエピタキシャル成長させることによって得られたものであることを特徴とする請求項1または2記載の発光装置。

【請求項4】 基板を設置する空間の圧力は大気圧であることを特徴とする請求項3記載の発光装置。

【請求項5】 前記突起は、高さ方向中心位置での横断面の円換算径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10000\mu\text{m}$ 以下であり、アスペクト比（前記円換算径に対する高さの比）が0.1以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の発光装置。

【請求項6】 前記突起の配置密度は $100\mu\text{m}^2$ 当たり 0.001 本以上 10000 本以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子放出素子として冷陰極素子を備えた発光装置（例えば、電界放射型ディスプレイ、OA機器の光源、照明器具等）に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子放出素子と発光体を備えた発光装置の一例として、ブラウン管が挙げられるが、その電子放出素子としては従来より熱陰極素子が用いられてきた。しかしながら、熱陰極素子は、熱エネルギーによって電子を放出させるため、エネルギー効率が低いという問題点がある。そのため、近年は、電子放出に熱エネルギーを使用しない冷陰極素子の需要が大きくなりつつある。

【0003】 電子放出素子として冷陰極素子を備えた発光装置としては、例えば図9に示すものがある。この発光装置では、真空の容器内に冷陰極素子10と発光体Hとが配置されている。容器を構成する2枚のガラス基板G1、G2が所定の間隔を開けて平行に配置されており、一方のガラス基板G1の内面に、電極層（陽極）D

1を介して膜状の発光体Hが形成されている。他方のガラス基板G2には、電極層（陰極）D2を介して冷陰極素子10が接合されている。

【0004】 冷陰極素子10は、シリコン基板8上に、多数のコーン状の電子放出体31が隙間を開けて並列に配置されたものである。各電子放出体31は絶縁層60で分離された空洞内に配置され、この絶縁層60の上に、各電子放出体31の先端部を露出させる穴41を有するゲート電極4が設けてある。そして、ゲート電極4と陰極D2との間に印加された高電圧により、電子放出体31の先端に強い電界が生じて、電子放出体31の先端から電子が放出される。その電子が陽極D1に印加された高電圧で加速されて発光体Hに衝突することにより、発光体Hが発光して、ガラス基板G1から光が放射されるようになっている。

【0005】 この発光装置において、電子放出体31を各画素に対応させて設けたものが電界放射型ディスプレイであり、赤、緑、青の光を出す3つの発光体を規則正しく陽極D1上に塗布することによって、カラーディスプレイが得られる。近年、この電界放射型ディスプレイについての研究開発が行われている。この発光装置の冷陰極素子10はスピント型と称され、例えば以下のようにして作製される。

【0006】 先ず、高導電率シリコン等からなる基板8の上に、絶縁層60となるシリコン酸化膜を形成し、その上にゲート電極4となるモリブデン膜を成膜する。次に、このモリブデン膜の上にホールパターンを形成し、このパターンを用いてモリブデン膜とシリコン酸化膜をエッチングする。これにより、モリブデン膜とシリコン酸化膜に、各電子放出体の位置に対応させた穴が形成される。次に、モリブデン膜の穴の部分に、アルミニウムの犠牲層を斜め蒸着した後、モリブデンをシリコン酸化膜の穴にコーン状に蒸着する。次に、アルミニウムの犠牲層をエッチングにより除去する。

【0007】 一方、従来より、多数の針状結晶を形成する方法として、有機金属熱分解法（以下MOCVD法と記述する）を用いてIII-V族化合物半導体、IV-VI族化合物半導体、元素半導体のいずれか少なくとも一者からなる針状結晶をMOCVD法を用いて形成する方法が行われている。しかし、この方法で得られる針状結晶はIII-V族化合物半導体、IV-VI族化合物半導体、元素半導体のいずれか少なくとも一者からなり、金属酸化物の形成に関しては公知の文献には教示も示唆もない。

【0008】 さらに、常圧下、MOCVD法を用いて金属酸化物を形成する方法として、例えばジャーナル・オブ・ザ・セラミック・ソサイエティー・オブ・ジャパン、105（1997年）第551頁から第554頁（Journal of the Ceramic Society of Japan, 105（1997）p. L551～R554）に記載されている方法があ

る。しかし、該論文に記載の方法では酸化チタン薄膜が形成されるのみで、高い存在密度を有する針状結晶を得る方法は開示されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来の冷陰極素子（スピント型素子）を備えた発光装置では、発光装置の用途によっては、電子放出体からの電子放出量が不十分となって十分な輝度が得られない場合がある。冷陰極素子の電子放出体からの電子放出量は、電子放出体の先端部の尖鋭度が高いほど高くなると考えられるが、スピント型素子の電子放出体をレーザー加工等の機械的な加工法で作製すると、先端部の尖鋭度を十分に高くすることが困難である。前述のエッチング加工を行う方法によれば、レーザー加工等の機械的な加工法よりも高い尖鋭度でスピント型素子の電子放出体の先端部を形成することができるが、この方法は、特にコーン状の電子放出体の形成工程が非常に煩雑である。また、上述の針状結晶の形成方法によっても、先端部の尖鋭度が高い針状結晶を得ることは困難である。

【0010】本発明は、電子放出素子として冷陰極素子を備えた発光装置において、冷陰極素子の製造方法がスピント型素子よりも簡単であって、高い発光効率を得られる発光装置を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、多数の突起状の電子放出体が隙間を開けて並列に配置されている構造の冷陰極素子と発光体とが、真空の容器内または気体が封入された容器内に配置されていて、冷陰極素子から放出された電子線によって発光体が発光するようになっている発光装置において、電子放出体をなす突起は金属酸化物からなり、この突起の先端部は凸状になっており、その頂点部分を所定範囲で2次曲線に近似することにより算出される尖鋭度を示す曲率半径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする発光装置を提供する。

【0012】前記突起をなす金属酸化物が絶縁体の場合には、突起の少なくとも先端部に導電性物質を被覆する必要がある。突起をなす金属酸化物が導電性を有する

（金属的または半導体的な導電性を示す）場合には、必ずしも導電性物質を被覆する必要はないが、例えば使用する金属酸化物の導電率があまり高くない場合（半導体的な導電性である場合）には、十分な電子放出作用を得るために導電性物質を被覆することが好ましい。

【0013】本発明においては、電子放出体をなす突起の凸状先端部の尖鋭度を、凸状先端部の頂点部分を所定範囲で2次曲線に近似することにより算出される曲率半径で表している。この尖鋭度を示す曲率半径について、図3を用いて説明する。ここでは、突起12の基部12aが円柱状で、先端部12bが円錐状である場合を例にとって説明する。図3(a)はこの突起の斜視図であ

る。この突起12においては、先端部12bをなす円錐の頂点Cと、基部12aをなす円柱の中心軸Oとが一致している。この中心軸Oに沿った平面で突起12を切断した面を図3(b)に示す。

【0014】図3(b)には、突起12の外形線を示す線Eが示されるが、この線Eのうち先端部12bの頂点C（ここでは基部の底面円の中心点と同じ）から突起12の幅方向（ここでは基部の底面円の半径方向）両側に 100nm の範囲Wにある部分E₀を、図3(c)に示すように、点Cを原点とした2次曲線に近似する。そして、この2次曲線を表す2次方程式($y = ax^2 + bx + c$)の2次の項の係数aを2倍した値の逆数($1/(2a)$)を前記曲率半径とする。請求項1の「所定範囲」は前記範囲Wを意味する。

【0015】このように高い尖鋭度（前記曲率半径が $10\mu\text{m}$ 以下）の先端部を有する金属酸化物からなる突起は、空気中の酸素または水と反応して酸化物を形成する金属化合物を原材料として用い、所定圧力の空気が存在する空間に設置された基板の面に、この金属化合物の気体および／または微粒子を向かわせて、金属酸化物を基板面上にエピタキシャル成長させる方法によって得ることができる。この場合には、基板を設置する空間の圧力を大気圧にすることが好ましい。また、原材料として使用する金属化合物は揮発性の高いものであることが好ましい。また、基板の温度を、この基板面上に向かわせる金属化合物の気体および／または微粒子よりも高い温度に設定することが好ましい。

【0016】この方法により、基板と金属酸化物からなる多数の突起とで構成され、突起が基板面から垂直に延びていて、隣り合う突起同士に隙間を有する剣山状部材が得られる。なお、突起の断面の円換算径および配置密度は、製造条件の設定などによって所定径および所定密度に制御することができる。また、この方法は、前述のスピント素子の製造方法よりも簡単である。

【0017】前記曲率半径が小さいほど尖鋭度が高くなるため、電子放出体をなす突起の先端部の前記曲率半径は小さいほど好ましいが、上述の方法によっても突起の先端部の前記曲率半径を $0.001\mu\text{m}$ 未満にすることは困難である。したがって、本発明の発光装置では、電子放出体をなす突起の前記曲率半径の下限値を $0.001\mu\text{m}$ とする。

【0018】本発明の発光装置において、電子放出体をなす突起の横断面（突出方向（高さ方向）に垂直な断面）の形状は円形、略円形、多角形、略多角形等、いずれであってもよい。また、突起の横断面形状は、高さ方向全体で同じであっても、途中で変化するものであってもよい。ただし、少なくとも突起の先端部は上述の尖鋭度にする必要がある。また、突起の横断面形状が途中で変化する場合でも、隣り合う突起同士が接触しないようになっている必要がある。

【0019】本発明の発光装置において、前記突起の横断面は小さいほど好ましいが、上記方法によって、横断面の円換算径が $0.01\mu\text{m}$ 未満である突起を得ることは困難である。また、突起の基部の横断面の円換算径が $10000\mu\text{m}$ を超えると、電子放出体としての作用が十分に得られ難い。したがって、前記突起の基部の横断面の円換算径の好ましい範囲は、高さ方向中心位置での値で、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10000\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましい範囲は $0.01\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましい範囲は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。

【0020】なお、円換算径とは、例えば画像解析を利用した従来公知の方法で測定された断面積を、円周率 π で除した値の平方根を2倍した値である。本発明の発光装置において、突起のアスペクト比（前記円換算径に対する突起の高さの比）は 0.1 以上であることが好ましい。アスペクト比がこの範囲を外れると、電子放出体としての作用が十分に得られ難い。また、アスペクト比が 1.0 を超えると、使用時に変形が生じる可能性が高くなるため、 1.0 未満であることが好ましい。

【0021】本発明の発光装置において、突起の配置密度は大きいほど好ましいが、上記方法によって、基板面 $100\mu\text{m}^2$ 当たりの配置密度が 10000 本を超える突起を得ることは困難である。基板面 $100\mu\text{m}^2$ 当たりの配置密度が 0.001 本未満であると、電子放出体としての作用が十分に得られ難い。突起の配置密度（基板面 $100\mu\text{m}^2$ 当たり）の好ましい範囲は 0.001 本以上 10000 本以下であり、より好ましい範囲は 0.01 本以上 1000 本以下であり、さらに好ましい範囲は 1 本以上 500 本以下である。

【0022】本発明の発光装置において、突起の長さ（突出方向の寸法、すなわち高さ）は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。突起の長さが $0.1\mu\text{m}$ 未満であると電子放出体としての作用が十分に得られ難く、 $10000\mu\text{m}$ を超えると突起の機械的強度が著しく低下する。突起の長さのより好ましい範囲は $1\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましい範囲は $10\mu\text{m}$ 以上 500 以下である。

【0023】本発明の発光装置において、冷陰極素子は電子放出素子をなす多数の突起を有するものであり、全ての突起が同一の形状で得られない場合もある。即ちアスペクト比や長さの異なる突起物の集合体となる場合がある。この場合には、アスペクト比や長さの平均値を用いる。アスペクト比の平均値は、前記剣山状部材の中心部の $200\mu\text{m}$ の断面における加重平均値で示す。また、長さの平均値は、前記剣山状部材の基板面の中心部の $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ の範囲での加重平均値で示す。

【0024】また、突起の中心軸は相互に平行であることが好ましい。突起をなす金属酸化物は単結晶であることが好ましい。突起（金属酸化物結晶）は相互に平行

に、且つ結晶軸が同一方向に存在していることが好ましい。本発明の発光装置の突起をなす金属酸化物としては、例えば、 MgO 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、チタン酸バリウム、 SrTiO_3 、 LiNiO_3 、 PZT 、 YBCO 、 YSZ 、 YAG 、 ITO （ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ）等が挙げられる。また、 ZnO 中に Al_2O_3 がドーピングされているようなものであってよい。さらに、 KTaO_3 や、 NbLiO_3 のような複合酸化物であってもよい。

【0025】また、二種類以上の金属酸化物を用いてもよい。その場合、突起は、混合された金属酸化物により形成されていてもよいし、組成の異なる金属酸化物の層が積層された状態になっていてもよい。本発明の発光装置を作製する際には、例えば、先ず、上記方法により、基板上に多数の突起が形成された前記剣山状部材を作製する。次に、必要に応じて、この剣山状部材の突起の表面に導電性物質を被覆する。導電性物質の被覆は、少なくとも突起の先端部に設けるが、突起の表面全体に設けてあってもよい。

【0026】突起に被覆する導電性物質としては、固有抵抗率が $10\Omega/\text{m}$ 以下、好ましくは $1\Omega/\text{m}$ 以下の物質を使用する。具体的には、銅、ニッケル、クロム、鉄、金、銀、パラジウム、アルミニウム、亜鉛、錫、またはチタン等の金属、これらの金属の合金、シリコン、 ITO （ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ）、導電性樹脂、炭素薄膜、ダイヤモンド薄膜等が挙げられる。

【0027】突起の表面に導電性物質を被覆する方法としては、導電性物質を、気相や液相を通じて物理的または化学的に金属酸化物上に形成する方法、例えば、蒸着、スパッタリング、ディッピング、および溶液鍍金等の鍍金、塗布、印刷が挙げられる。また、焼き付け法や、特公昭57-13515号公報や特開昭61-17475号公報に記載の方法（導電性物質と金属酸化物の間に該導電性物質の粉末または該導電性物質の主たる成分とする粉末を介在させ、反応性または不活性な雰囲気中で、導電性物質の融点より低い温度で加熱して熱処理する方法）等が挙げられる。

【0028】本発明の発光装置においては、剣山状部材の突起が倒れたり折れたりすることを防止するために、隣り合う突起同士の隙間の基板側の部分を合成樹脂やエラストマー等で埋めることが好ましい。この隙間を埋める材料として使用可能な材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー、およびシアノアクリレートのような瞬間接着剤等の有機物質、または、ガラスやセラミックス等の無機物質が挙げられる。

【剣山状部材の作製方法】基板と金属酸化物からなる多数の突起とで構成された前記剣山状部材を得るための、上述の方法について、以下に詳述する。

【0029】この方法は、①原材料である金属化合物を

気体化および／または微粒子化する工程と、②気体化および／または微粒子化された金属化合物を、所定圧力の空気が存在する空間に設置された基板の面に向かわせる工程と、③この金属化合物を空気中の酸素または水と反応させて、金属酸化物からなる多数の突起を基板面上にエピタキシャル成長させる工程とで構成される。

【0030】原材料である金属化合物としては、空気中の酸素または水と反応して目的とする金属酸化物が形成されるものを使用する。このような金属化合物としては、例えば①アルコキシド類、②配位子として、アセチルアセトン、エチレンジアミン、ピペリジン、ピピラジン、シクロヘキサジアン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンビス(グアニド)、エチレンビス(サリチルアミン)、テトラエチレングリコール、アミノエタノール、グリシン、トリグリシン、ナフチリジン、フェナントロリン、ペンタンジアン、ピリジン、サリチルアルデヒド、サリチリデンアミン、ボルフィリン、チオ尿素などから選ばれる1種あるいは2種以上を有する錯体、③配位子として、カルボニル基、アルキル基、アルケニル基、フェニルあるいはアルキルフェニル基、オレフィン基、アリール基、シクロブタジエン基をはじめとする共役ジエン基、シクロペンタジエニル基をはじめとするジエニル基、トリエン基、アレーン基、シクロヘプタトリエニル基をはじめとするトリエニル基などから選ばれる1種あるいは2種以上を有する、各種の有機金属化合物およびハロゲン化有機金属化合物が挙げられる。

【0031】この中でも、アセチルアセトンを配位子として有する錯体およびアルコキシド類がより好ましく用いられる。①の工程が金属化合物を気体化する工程である場合には、①の工程では、蒸発圧が十分高くなる温度に金属化合物を加熱することを行う。この加熱温度は使用する金属化合物によって異なるが、例えば30℃以上600℃以下、50℃以上300℃以下とする。使用する金属化合物が、アルコキシド類やアセチルアセトンを配位子として有する錯体である場合には、80～180℃とすることが好ましい。

【0032】①の工程が金属化合物を微粒子化する工程である場合には、①の工程では、金属化合物を蒸気圧が十分高くなる温度に加熱して気体化した後、得られた金属化合物の蒸気を冷却するか、金属化合物を液状で噴霧するか、金属化合物を固体の状態で擦り潰すことを行う。①の工程では、系内に、酸素や水を存在させないか、その存在量を極めて少なくしておくことが好ましい。このようにしないと、①の工程で金属化合物と酸素または水との反応が生じ、配管に詰まりが生じたり、所望の形態の金属酸化物が基板面上に形成されない恐れがある。ただし、使用する金属化合物の酸素および水との反応速度が極めて遅い場合には、①の工程で系内に酸素や水を共存させてもよい。

【0033】②の工程では、金属化合物の気体および／または微粒子のみをそのまま基板面に向かわせてもよいし、キャリアガスを用いて金属化合物の気体および／または微粒子を積極的に移動させ、キャリアガスとの混合状態でノズルから基板面に吹き付けてもよい。この場合のキャリアガスの流量は、①の工程の温度や基板を設置する空間の雰囲気によってその最適値が異なる。

【0034】基板の設置空間が室温、常圧雰囲気である場合には、キャリアガスの流量を、空間体積値が20/分以下となるようにすることが好ましく、5/分以下となるようにすることがより好ましい。ここで、空間体積値とは、キャリアガスの流量R(1分当たりの体積)と、①の工程で金属化合物を気体化および／または微粒子化させる加熱槽(キャリアガスが導入される空間)の体積Vとの比(R/V)に相当する。

【0035】キャリアガスは、原材料の金属化合物と反応しないものであれば特に限定されない。具体例として、窒素ガスやヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガス、炭酸ガス、有機弗素ガス、あるいはヘプタン、ヘキサン等の有機物質等が挙げられる。これらのうちで、安全性、経済性の上から不活性ガスが好ましい。特に窒素ガスが経済性の面より最も好ましい。

【0036】キャリアガスを用いて、金属化合物をノズルから基板面に吹き付ける方法を採用する場合は、ノズルの吹き出し口と基板面との距離を所定範囲内とすることが好ましい。この範囲は、吹き出し口の開口部の長軸(断面が長方形である場合には長辺の長さ、正方形である場合には1辺の長さ)をL、吹き出し口と基板面との距離をKとしたときに、その比(K/L)が0.01以上1以下となるようにすることが好ましく、0.05以上0.7以下となるようにすることがより好ましく、0.1以上0.5以下となるようにすることがさらに好ましい。この比(K/L)が1を超えると、③の工程で金属化合物が金属酸化物に変換される効率が低くなる。

【0037】基板の設置空間の雰囲気は、減圧下、常圧下、あるいは加圧下のいずれでもよい。しかしながら、高度な減圧下、例えば超真空下であると、酸化物単結晶の成長速度が遅く、生産性に劣るため好ましくない。加圧下で実施する場合、酸化物単結晶の成長速度に関しては問題ないが、加圧するための設備が必要となって好ましくない。したがって、基板の設置空間の雰囲気は、0.001～20atmとすることが好ましく、0.1～10atmとすることがより好ましく、常圧とすることが最も好ましい。

【0038】③の工程で使用する基板をなす材料としては、例えば、酸化アルミニウムのような金属酸化物の単結晶、半導体の単結晶、セラミック、シリコンを含む金属、ガラス、プラスチックが挙げられる。ガラス板やプラスチック板を使用する際は、表面が配向処理されているものが好ましい。これらの中で好ましく用いられる基

板材料は、シリコンを含む金属、金属酸化物、及びZnTe、GaP、GaAs、InP等の半導体単結晶である。

【0039】金属酸化物や半導体の単結晶からなる基板を使用する場合には、基板の単結晶種として、その格子定数が、基板面上にエピタキシャル成長させる金属酸化物（突起）の結晶種の格子定数と近いものを選択することが好ましい。格子定数の測定は、広角X線回折法等の従来公知の方法で行うことができる。基板をなす単結晶種としては、突起をなす単結晶種の基板との接触面の格子定数（A）と、基板をなす単結晶種の突起との接触面の格子定数（B）との比（A/B）が、0.8以上1.2以下となるものを選択することが好ましい。この比（A/B）が0.9以上1.1以下となるものを選択することがさらに好ましく、0.95以上1.05以下となるものを選択することが特に好ましい。

【0040】基板をなす単結晶種として特に好ましく用いられるものは、シリコンや、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、SrTiO₃等の金属酸化物である。基板は、一種類以上の単結晶からなるものであっても、多結晶からなるものであってもよい。非晶部と結晶部を同時に有する一種類以上の半結晶性物質からなるものであってもよい。また、これらの混合物であってもよい。しかしながら、一種類の単結晶からなるものが最も好ましい。

【0041】この場合、基板の表面は単結晶の特定の面になっていることが好ましい。具体的には、例えば、基板面上にエピタキシャル成長させる金属酸化物が酸化チタンであって、基板が酸化マグネシウム基板である場合には、基板表面の結晶面を（100）面とすることが好ましい。また、基板面上にエピタキシャル成長させる金属酸化物が酸化亜鉛であって、基板がシリコン基板である場合には、基板表面の結晶面を（111）面とすることが、基板が酸化アルミニウム基板である場合には基板表面の結晶面を（0001）面とすることが、基板がSrTiO₃基板である場合には基板表面の結晶面を（001）面とすることが好ましい。

【0042】③の工程で基板面上に形成される金属酸化物の状態は、主に、基板温度と原材料である金属化合物の過飽和度によって決定される。基板温度は原材料の基板面での拡散距離を決定する因子であり、この拡散距離によって単位面積当たりの金属酸化物結晶の数、すなわち核生成密度が決定される。一般に、基板温度が高いと核生成密度は小さくなって、単位面積当たりの金属酸化物結晶の数が小さくなる。基板温度が低いと核生成密度は大きくなって、単位面積当たりの金属酸化物結晶の数が大きくなる。したがって、基板温度は、必要とする突起の形成密度に応じて設定すればよい。この基板温度としては、例えば、0℃以上800℃以下が好ましく、20℃以上800℃以下がより好ましく、100℃以上7

00℃以下がさらに好ましい。

【0043】金属化合物の過飽和度は結晶晶癖を決定する因子であり、この結晶晶癖で金属酸化物結晶の径および長さ、すなわちアスペクト比が決定される。一般に、過飽和度が低いと、金属酸化物結晶は、基板面に垂直な方向よりも水平な方向に成長する傾向にあるため、アスペクト比が小さくなる。過飽和度が高いと、金属酸化物結晶は、基板面に水平な方向よりも垂直な方向に成長する傾向にあるため、アスペクト比が大きくなる。

【0044】金属酸化物結晶のアスペクト比を1以上とするためには、過飽和度を1%以上とすることが好ましい。また、この過飽和度は10%以上とすることがより好ましく、20%以上とすることがさらに好ましい。この場合の過飽和度の定義は、[(実際の蒸気圧-平衡蒸気圧)/平衡蒸気圧]×100である。③の工程で、金属化合物を空気中の酸素または水と反応させて、金属酸化物からなる多数の突起を基板面上にエピタキシャル成長させるための最適な反応時間は、反応条件や使用する原材料の種類に応じて異なる。例えば、原材料として亜鉛アセチルアセトネートを用いた場合は、通常の室温、常圧雰囲気下では10分以上とすることが好ましい。さらに好ましくは30分以上、特に好ましくは1時間以上である。また、原材料としてテトライソプロポキシチタネートを用いた場合は、通常の室温、常圧雰囲気下では3分以下とすることが好ましく、90秒以下とすることがさらに好ましい。

【0045】金属酸化物が基板面上でエピタキシャル成長しているかどうかは、通常のX線回折法により確認することができる。特に、基板と突起（金属酸化物結晶）との面内方位関係を、 ϕ スキャン法で観察する方法を採用することが好ましい。金属酸化物結晶の結晶軸が同一方向にある（結晶軸方位が揃っている）ことが好ましい。例えば、X線ロッキング曲線法において測定される結晶軸方位のゆらぎが10度以内であることが好ましく、5度以内であることがさらに好ましい。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。図1は、本発明の一実施形態に相当する発光装置を示す断面図である。図2はこの発光装置の冷陰極素子を示す平面図であって、図1の冷陰極素子の部分は図2のA-A線断面図に相当する。

【0047】この発光装置では、真空の容器内に冷陰極素子10と発光体Hとが配置されている。容器を構成する2枚のガラス基板G1、G2が、所定の間隔を開けて平行に配置されており、一方のガラス基板G1の内面に、電極層（陽極）D1を介して膜状の発光体Hが形成されている。他方のガラス基板G2には、電極層（陰極）D2を介して冷陰極素子10が接合されている。また、ゲート電極（陽極）4と冷陰極素子10側の電極層（陰極）D2との間に電源B1が、冷陰極素子10側の

電極層（陰極）D2と発光体H側の電極層（陽極）D1との間に電源B2がそれぞれ接続されている。

【0048】冷陰極素子10は、多数の突起状の電子放出体31を有する部材3として、剣山状部材1の突起12側の表面全体に金属薄膜2が被覆された部材を備えている。この冷陰極素子10は、さらに、電子放出体31の先端部を露出させる穴41を有するゲート電極4と、電子放出体31を複数個毎に区分する空洞61を形成する区画部材6とを備えている。

【0049】この冷陰極素子10は、以下のようにして作製される。まず、以下のようにして剣山状部材1を得る。この剣山状部材1は、基板11と多数の突起12とからなり、基板11の一方の面から多数の突起12が垂直に延びている。また、隣り合う突起12が接触していないため、隣り合う突起12同士に隙間がある。基板11は Al_2O_3 ；単結晶板からなり、突起12は酸化亜鉛からなる。

【0050】この剣山状部材1は、図4に示すような製造装置を用い、基板11の一方の面に金属酸化物からなる突起12を、所定条件でエピタキシャル成長させることによって得られる。この製造装置は、キャリアガスである窒素の供給源51と、キャリアガスの流量を調整する流量計52と、原材料である金属化合物を気化する加熱槽53と、キャリアガスを加熱槽53に導入する配管54と、加熱槽53で気化された金属化合物を基板11に向かわせる配管55と、基板11を加熱状態で保持する基板ステージ56とで構成されている。配管54には液体窒素トラップ57が設けられている。この液体窒素トラップ57は、供給源51から供給されたキャリアガス中に含まれる液体窒素を除去するものである。

【0051】配管55の先端部には所定形状の吹き出し口58が接続しており、この吹き出し口58の開口部58aは、配管55からの気体が、基板11の突起12を形成する面全体に吹き出されるように形成されている。また、配管55および吹き出し口58はリボンヒータで加熱されている。基板ステージ56は、吹き出し口58と基板11の面との距離Kが、吹き出し口の開口部58aの長軸Lに対する比（ K/L ）で0.6となるように配置されている。

【0052】吹き出し口58および基板ステージ56を常温の実験室内に配置し、吹き出し口58と基板ステージ56との間の空間を大気圧とした。基板11は、一方の面が結晶面（0001）に沿うように形成されたものであり、この面を上に向けて基板ステージ56に設置した。この基板11を基板ステージ56で550℃に加熱するとともに、加熱槽53内に亜鉛アセチルアセトネートを入れて115℃に加熱した。この状態で、供給源51から配管54に窒素を $1.2\text{ dm}^3/\text{min}$ で供給することにより、金属化合物の気体と窒素ガスとの混合気体を、配管55を介して吹き出し口58から基板11の

面に吹き付けた。

【0053】これにより、原材料である金属化合物は、基板11面上およびその近傍で、空気中の酸素または水と反応して金属酸化物となり、この金属酸化物が基板11面上にエピタキシャル成長する。その結果、基板11の一方の面上に多数の突起12が垂直に延びている剣山状部材1が得られる。このようにして得られた剣山状部材1は、混合ガスの吹き付け時間を10分とした場合、突起12の長さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 、突起12の断面の円換算径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 、断面の円換算径に対する長さの比が0.5となった。また、得られた剣山状部材1の電子顕微鏡写真を図5に示す。この図から、突起12の先端は略円錐状になっていることが分かる。

【0054】次に、このようにして得られた剣山状部材1の突起12側の表面に、スパッタリング法により例えばニッケル等の金属薄膜2を形成することにより、部材3を得る。次に、導電性材料からなる板材に、この部材3の各突起12の位置に対応させた穴41を形成することにより、ゲート電極4を得る。次に、このゲート電極4の一方の面に、電子放出体31を複数個毎に区分する区画部材6を固定する。この区画部材6は絶縁性材料で形成する。

【0055】次に、この区画部材6を部材3の金属薄膜2側の面に固定する。このとき、区画部材6が突起12同士の隙間に配置されるようにする。この区画部材6により、ゲート電極4と部材3との間に、電子放出体31を複数個毎に区分する空洞61が形成される。次に、ガラス基板G2の一方の面にスパッタリング法等によって導電性膜を成膜することにより、電極層D2を形成する。このガラス基板G2の電極層D2側の面に、冷陰極素子10の基板11の裏面を接合する。また、金属薄膜2と電極層D2とを導電性ペースト等によって接続する。ガラス基板G1の一方の面には、スパッタリング法等によって導電性膜を成膜することにより電極層D1を形成した後、この電極層D1側の面に蛍光体を塗布することにより膜状の発光体Hを形成する。

【0056】次に、電極層D1と発光体Hが形成されたガラス基板G1と、冷陰極素子10が一体化されたガラス基板G2とを、発光体H側および冷陰極素子10側を内側にして、発光体Hとゲート電極4との間に所定の間隔を開けて平行に配置する。その状態で側面部全体を枠部材で囲い、内部を真空にして密封する。したがって、この発光装置の電源B1、B2から、陰極D2とゲート電極（陽極）4および陽極D1との間にそれぞれ高電圧を印加することにより、電子放出体31の先端に強い電界が生じて電子放出体31の先端から電子が放出され、その電子が加速されて発光体Hに衝突することにより発光体Hが発光する。その結果、陽極D1が透明電極であれば、ガラス基板G1から光が放射される。また、この発光装置の冷陰極素子10は、従来のスピント素子と比

較して、突起状の電子放出体の形成方法が簡単であるため、製造コストを低減することができる。

【0057】なお、この実施形態では、剣山状部材1を形成する際の基板11として Al_2O_3 単結晶板を用い、この基板11の上に酸化亜鉛の突起12をエピタキシャル成長させている。このように、基板11の材質は、成長させる突起12と異なるものであってもよいし、同じであってもよい。また、この実施形態の発光装置はゲート電極4を有する構成になっているが、用途によってはゲート電極4を設ける必要がない。

【0058】また、この実施形態の発光装置では、発光体Hをガラス基板G1の内側面に設けることにより、発光面を平面にしているが、発光面は曲面であってもよい。また、この実施形態の発光装置では、電子放出体31を平面基板11から突出させて、基板11と発光面とを平行に配置しているが、電子放出体31は曲面状に配置されていてもよい。

【0059】しかしながら、この実施形態のように、平面状の発光面と平面状に配置された電子放出体31とが平行に配置されている発光装置とすることが好ましい。そして、この場合に、発光面の対角線の長さの、電子放出体31の先端位置と発光体Hとの距離（図7の距離Dに相当する距離）に対する比が大きいほど、発光効率が高くなるため好ましい。

【0060】また、この実施形態の発光装置で陽極D1を透明電極とすれば、電子放出体31が形成されている側（ガラス基板G2側）ではなくこれに対向する側（ガラス基板G1側）から光が放射されるが、電子放出体31が形成されている側から光が放射されるようになっていてもよい。また、本発明の発光装置は、従来の各種発光デバイスに代わるものとして使用することができる。その用途としては、磁気コアメモリー、光電変換デバイス、照明、コピー機、ファックス等の光源やバックライト、サイドライト等の光源、各種ディスプレイ等が挙げられる。特に、光源やディスプレイ等の用途に好適である。

【0061】ディスプレイとしては、液晶ディスプレイ（LCD）、分散粒子配向型ディスプレイ（SPD）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンス（ELD）、蛍光表示管ディスプレイ（VFD）、ブラウン管ディスプレイ（CRT）等があり、本発明の発光装置はこれらの代替品とすることができる。また、これらのディスプレイの電子放出素子として、金属酸化物からなる突起を電子放出体として有するもの、すなわち前述の剣山状部材1を使用することもできる。

【0062】

【実施例】【実施例1】前記部材3の電子放出特性を以下のようにして測定した。まず、前記と同じ条件で、 Al_2O_3 単結晶板からなる基板11の上に、酸化亜鉛からなる突起12を形成することにより、剣山状部材1を

作製した。得られた剣山状部材1の、基板11面に対する突起12の配置密度は200万本/ mm^2 （100 μm^2 当たり200本）であった。また、突起12の長さは1 μm 、突起12の断面の円換算径は2 μm 、断面の円換算径に対する長さの比は0.5であった。次に、この剣山状部材1をスパッタリング試料とするために、図6に示すように、剣山状部材1の基板11の裏面にシリコン基板71を両面テープで貼り付けた。

【0063】この試料をスパッタリング装置に入れて、剣山状部材1側の面に金属薄膜2を形成した。スパッタリング装置としては、日電アネルバ（株）製「SPF-332」を使用した。スパッタリング条件は、Ar雰囲気、圧力0.1torr、スパッタリング時間4時間とし、金属薄膜2としてニッケル薄膜を形成した。この金属薄膜2は、剣山状部材1の突起12側の表面全体と、基板11の端面およびシリコン基板71の表面に形成された。

【0064】この金属薄膜2を形成した後に剣山状部材1のSEM写真を撮り、その写真を用いて、金属薄膜2形成後の突起12について、凸状先端部の尖鋭度を示す前述の曲率半径を算出したところ、その値は1.5 μm であった。次に、この試料のシリコン基板71の裏面に、シリコン基板71より外形寸法の大きな銅製の電極板72を取り付けて、この電極板72をアースに接続した。次に、この電極板72のシリコン基板71より外側となる部分に、シリコン基板71の外形寸法より一回り大きな寸法の貫通穴73aを有するシリコン製のスペーサ73を取り付けた。次に、この貫通穴73aとシリコン基板71との隙間を導電性ペースト74で塞ぐことにより、金属薄膜2と電極板72を電気的に接続した。

【0065】このスペーサ73およびシリコン基板71の上に、剣山状部材1の周囲を囲むようにシリコン製のスペーサ75を取り付けた。このスペーサ75の高さは、取り付けたときに、部材3の電子放出体31の上方に所定寸法の空間76が形成される高さとした。次に、絶縁フィルム77の中心部に正方形の切り抜き部77aを設けた後、この絶縁フィルム77を、銅製の電極板78の一方の面に貼り付けた。

【0066】次に、この電極板78を、絶縁フィルム77側の面を下側にしてスペーサ75の上に載せることにより、電極板78の絶縁フィルム77で覆われていない部分（切り抜き部）77aと電子放出体31とを対向させた。この電極板78を陽極に接続した。これにより、部材3を陰極とする回路が形成された。図6はこの回路を示す。ここでは、切り抜き部77aをなす正方形の一边を2mmとし、電子放出体31の先端と電極板78との距離Dを0.5mmとした。

【0067】この回路を真空チャンバ内に入れ、チャンバ内圧力を 6×10^{-6} torrにした。この回路の陽極とアースの間に電流電圧計と高圧電源を取り付け、高圧

電源から電圧を印加してこの回路に流れる電流を測定した。その結果、陽極－アース間の電位差が3 kVの時に部材3からの放出電流は0.4 μ Aであり、4 kVの時には3 μ Aであった。

【0068】次に、図7に示す回路を作製して、この発光装置の発光特性を測定した。まず、ITO薄膜からなる透明電極91が一方の面に形成されているガラス基板92を用意し、このガラス基板92のITO電極91側の面に、スパッタリング法により発光体膜93を形成した。このスパッタリングは、スパッタリング装置として日電アネルバ(株)製「SPF-332」を用い、ターゲットとして日亜化学工業(株)製の蛍光体「NP-1024-01(商品名)」を用い、Arガス雰囲気、雰囲気圧0.1 torr、成膜時間15分間の条件で行った。

【0069】次に、このガラス基板92を、図6の回路(部材3の電子放出特性の測定用回路)の絶縁フィルム77と電極板78の代わりに、発光体膜93側の面を部材3と向き合わせてスペーサ75の上に載せて、ITO電極91を陽極に接続した。ここでは、部材3の電子放出体31の先端と発光体膜93との距離Dを0.5 mmとした。

【0070】この回路を真空チャンバ内に入れ、チャンバ内圧力を 6×10^{-6} torrにした。この回路の陽極とアースの間に電圧計と高圧電源を取り付け、高圧電源から電圧を印加し徐々に電圧を上げたところ、陽極－アース間の電位差が2 kVを越えた段階で、発光体膜93の発光が観察された。

【実施例2】実施例1で得られた剣山状部材1に、金属薄膜2として、ニッケル薄膜をスパッタリング時間を12分にして形成した。この金属薄膜2を形成した後に剣山状部材1のSEM写真を撮り、その写真を用いて、金属薄膜2形成後の突起12について、凸状先端部の尖鋭度を示す前述の曲率半径を算出したところ、その値は0.4 μ mであった。

【0071】これ以外の点は実施例1と同じ方法で、図6および7の回路を作製した。図6の回路を用いて、上記と同じ方法で放出電流を測定したところ、陽極－アース間の電位差が3 kVの時に部材3からの放出電流は6 μ Aであり、4 kVの時には40 μ Aであった。また、図7の回路を用いて、上記と同じ方法で高圧電源から電圧を印加したところ、陽極－アース間の電位差が1.5 kVを越えた段階で、発光体膜93の発光が観察された。

【比較例1】実施例1で得られた剣山状部材1に、金属薄膜2として、ニッケル薄膜をスパッタリング時間を16時間にして形成した。この金属薄膜2を形成した後に剣山状部材1のSEM写真を撮り、その写真を用いて、金属薄膜2形成後の突起12について、凸状先端部の尖鋭度を示す前述の曲率半径を算出したところ、その値は

12 μ mであった。

【0072】これ以外の点は実施例1と同じ方法で、図6および7の回路を作製した。図6の回路を用いて、上記と同じ方法で放出電流を測定したところ、陽極－アース間の電位差が3 kVの時に部材3からの放出電流は0.02 μ Aであり、4 kVの時には0.15 μ Aであった。また、図7の回路を用いて、上記と同じ方法で高圧電源から電圧を印加したところ、陽極－アース間の電位差が6 kVを越えた段階でも、発光体膜93の発光が観察されなかった。

【0073】実施例1、2および比較例1の部材3は、同じ剣山状部材1の突起12にスパッタリング時間を変えてニッケル薄膜(金属薄膜)2をスパッタリングすることにより、突起12の先端部の形状が異なるものとなっている。図8(a)は実施例1の部材3の断面図を、(b)は実施例2の部材3の断面図を、(c)は比較例1の部材3の断面図をそれぞれ示す。このように、突起2の少なくとも先端部に導電性物質を被覆する場合には、導電性物質の形成条件によって突起12の先端部の尖鋭度を制御することもできる。

【0074】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、発光効率の高い発光装置が得られる。特に、請求項3および4によれば、冷陰極素子の製造方法がスピント型素子よりも簡単であって、発光効率の高い発光装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に相当する発光装置を示す概略構成図である。

【図2】図1の発光装置を構成する電子放電素子を示す平面図である。

【図3】電子放出体をなす突起の凸状先端部の尖鋭度を示す曲率半径を説明するための図である。

【図4】剣山状部材を製造するための製造装置を示す概略構成図である。

【図5】実施形態で得られた剣山状部材の突起の結晶構造を示す図面代用写真である。

【図6】電子放出特性を測定するために作製した回路を示す概略構成図である。

【図7】発光特性を測定するために作製した回路を示す概略構成図である。

【図8】実施例1、2および比較例1で作製された、多数の電子放出体を備えた部材を示す断面図である。

【図9】発光装置の従来例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

H 発光体

G1 ガラス基板(容器)

G2 ガラス基板(容器)

1 剣山状部材

2 金属薄膜

10

20

30

40

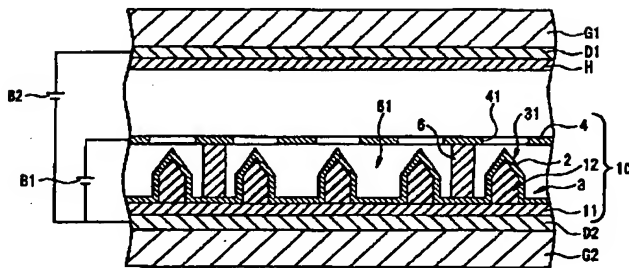
50

- 17
- 3 多数の電子放出体を備えた部材
4 ゲート電極
6 区画部材
10 冷陰極素子
11 基板
12 突起
12a 突起の基部
12b 突起の凸部
31 電子放出体
51 窒素の供給源

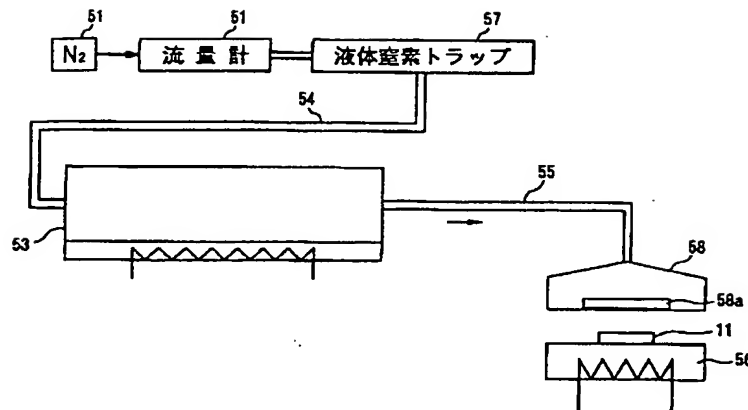
- 52 流量計
53 加熱槽
54 配管
55 配管
56 基板ステージ
57 液体窒素トラップ
58 吹き出し口
58a 開口部
61 空洞

10

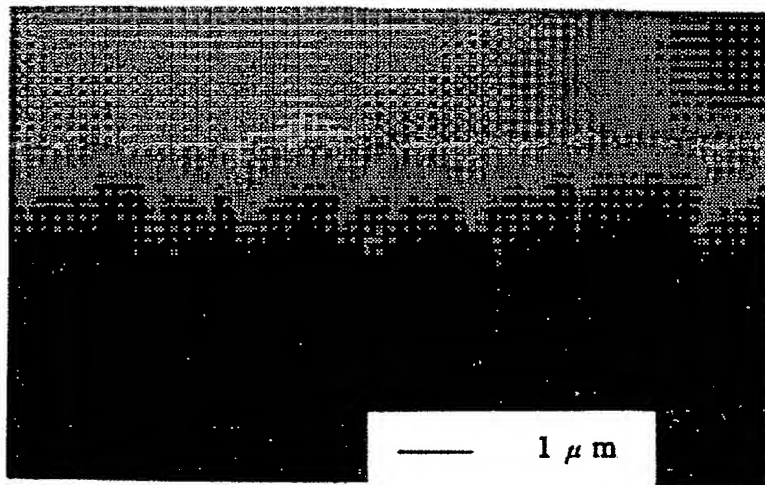
【図1】



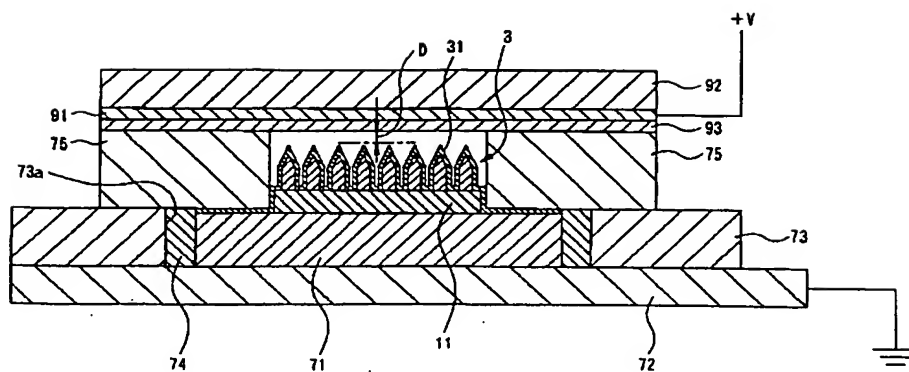
【図4】



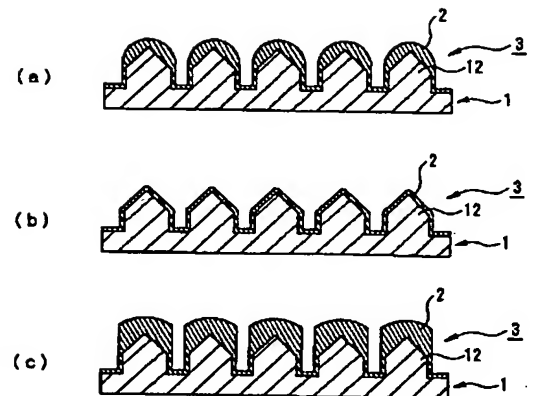
【図5】



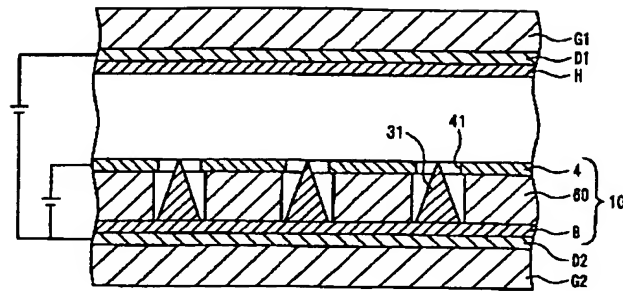
【図7】



【図8】



【図 9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H 0 4 N 5/68

識別記号

F I

H 0 1 J 1/30

テーマコード (参考)

F

(72) 発明者 植田 致知

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

F ターム (参考) 5C031 DD09 DD17 DD19

5C036 EE01 EG12 EH01 EH11 EH23

5C039 MM09

5C058 AA03 AA05 AB06 BA05 BA35

CA14